

Doktori értekezés tézisei

**A gamma-valerolakton, és előállítása a levulinsav
katalitikus transzfer hidrogénezésével**

FÁBOS VIKTÓRIA

Témavezető:

Dr. Horváth István Tamás

egyetemi tanár



Kémiai Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Programvezető: Dr. Perczel András

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2009

az 5-hidroximetil-furfural illetve a levulinsav oxidációja 2,5-furán-dialdehidet, 2,5-furán-dikarbonsavat illetve borostyánkősavat eredményez.

Eddigi kutatásaink eredményei azt sugallják, hogy a szénhidrátok átalakításával nyert gamma-valerolakton (GVL) fizikai és kémiai tulajdonságai különösen alkalmassá teszik arra, hogy fenntartható folyadékként átvegye a kőolaj szerepét.¹ Az élelmiszer-adalékként is alkalmazott gamma-valerolakton ugyanis felhasználható mind energia, mind szén-tartalmú termékek előállítására, könnyen és biztonságosan tárolható és szállítható, mivel alacsony fagyásponttal, magas forrás- és lobbanásponttal rendelkezik, illata kellemes, de nem erőteljes, levegőn stabil, vízzel való korlátlan elegyedése pedig jelentősen elősegíti a környezetben való lebomlását. Célul tűztük ki, hogy a gamma-valerolakton néhány, eddig nem ismert tulajdonságát vizsgáljuk, mely bizonyítja fenntartható folyadékként, benzin-adalékként vagy akár gyújtófolyadékként való alkalmazhatóságát.

Egy fenntartható folyadéknak azonban, nemcsak fizikai-kémia tulajdonságainak kell alkalmasnak lennie megújuló energia- és nyersanyagforrásként való felhasználáshoz, hanem biomasszából történő előállításának is könnyen megvalósíthatónak, szelektívnek és gazdaságosnak kell lennie. Kutatócsoportunk sikeresen alakította át a szacharózt levulinsavvá valamint gamma-valerolaktonná különböző katalizátorok jelenlétében.² Mivel a hangyasav a szacharóz dehidratálásával keletkező levulinsav tárterméke, lehetőség nyílik arra, hogy a levulinsavat a vele egy reakcióban keletkező hangyasavval hidrogénezzük. Ehhez transzfer hidrogénezés módszere alkalmazható, melynek jelentősége és előnye abban áll, hogy a gáz halmazállapotú hidrogén helyett más hidrogéndonor molekulák szolgálnak hidrogénforrásként.



1. 2. ábra. A transzfer hidrogénezés általános egyenlete

Másik célkitűzésünk tehát a gamma-valerolakton előállítására irányult, vagyis hogy a szénhidrátból keletkező levulinsavat – a megújuló hangyasavat alkalmazva hidrogéndonorként – transzfer hidrogénezés útján gamma-valerolaktonná alakítsuk.

2. Sajátmunka, eredmények

2. 1. A gamma-valerolakton néhány tulajdonsága

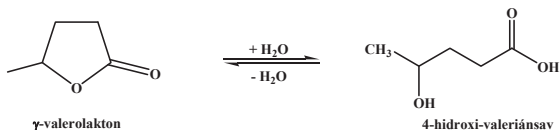
a) Egy fenntartható folyadék fontos tulajdonsága, hogy nem illékony, vagyis *gőznyomása* alacsony, ezért megvizsgáltuk a GVL gőznyomását különböző hőmérsékleteken, és összehasonlítottuk az irodalomban talált és mások által vizsgált oxigénátok illetve oldószerek gőznyomásértékeivel.

- Ennek eredményeként elmondható, hogy a GVL tenziója jóval alacsonyabb az iparban gyakran alkalmazott oldószerek, valamint a benzinként vagy benzin-adalékként alkalmazott metil-terc-butil-éter (MTBE) illetve az egyre inkább a figyelem középpontjába kerülő etanol, és etil-terc-butil-éter (ETBE) gőznyomásánál.

b) A GVL fenntartható folyadékként, üzemanyagként vagy üzemanyag-adalékként való használhatóságát tekintve és balesetvédelmi szempontból is fontos kérdés lehet peroxidosodása. A peroxidszámot elsősorban üzemanyagok jellemzésére használják, ugyanis néhány nem várt baleset történt azok peroxidosodása következtében. Az üzemanyagok peroxidszámának vizsgálatát elsősorban jodometriás titrálással végzik.

- A GVL peroxidszámának ugyanezen módszerrel történő vizsgálata során, egy hónap szobahőmérsékleten, zárt edényben történő tárolása folyamán peroxidosodást nem tapasztaltunk.

c) A γ -valerolakton megújuló energia- és nyersanyagforrásként való használhatóságának eldöntésekor figyelembe kell venni vizes közegben történő spontán átalakulásának lehetőségét is, ugyanis a laktongyűrű felnyílása 4-hidroxi-valeriánsavat eredményez, mely karbonsav lévén korróziós problémákat okozhat fém eszközökben történő tárolás és szállítás közben.



2. 1. 1. ábra. A gamma-valerolakton hidrolízise

A GVL vizes közegben történő reaktivitásának vizsgálatára ^{18}O -izotóppal jelzett vízzel végeztünk kísérleteket különböző hőmérsékleteken. A GC-MS vizsgálatok egyértelműen mutatták, hogy a GVL ötös gyűrűje szobahőmérsékleten, semleges vizes közegben még

három hónap alatt sem nyílik fel. Kimutattuk viszont, hogy mind savas, mind lúgos közegben megtörténik a gyűrű felnyílása, melynek eredményeként 4-hidroxi-valeriánsav keletkezik.

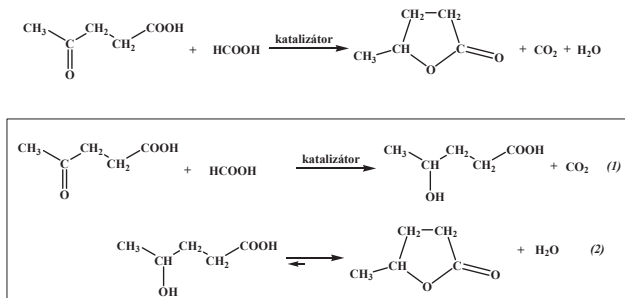
- Bizonyítottuk tehát, hogy a GVL csak savas vagy lúgos közegben nyílik fel, így tiszta vagy vizes GVL hosszabb idejű tárolása és szállítása során nem keletkezik olyan karbonsav funkció csoportot tartalmazó vegyület amely korróziót okozhat.

d) A gamma-valerolakton gyújtófolyadékként való sikeres használatát faszén meggyújtásával, valamint egy kanócos világító lámpás működtetésével igazoltuk. Előbbi kísérleteink során nem csak gamma-valerolaktont, hanem különböző összetételű gamma-valerolakton – etanol elegyeket is kipróbáltunk, vizsgálva ezzel a GVL adalékként való alkalmazhatóságát.

- Kísérleteink alapján elmondható, hogy a gamma-valerolakton mind gyújtófolyadékként, mind gyújtófolyadék-adalékként kiválóan alkalmazható, mivel a gyufával történő begyújtás során nem történik hirtelen belobbanás, a láng egyenletesen és kormozás nélkül ég. További előnyei, hogy illata kellemes, égése során nem képződik kellemetlen szagú termék és aránylag nagy szélben is megbízhatóan ég.

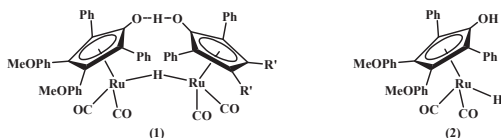
2. 2. A levulinsav katalitikus transzfer hidrogénezése gamma-valerolaktonná

Az általunk vizsgált transzfer-hidrogénezés során a levulinsav és a hangyasav katalitikus reakciójában 4-hidroxi-valeriánsav és széndioxid keletkezik (2. 2. 1. ábra. (1)), melyet a 4-hidroxi-valeriánsav vízvesztéssel járó gyűrűzáródása követ. Ez utóbbi folyamat nagyon gyors, a végtermék gamma-valerolakton (5. 1. ábra. (2)).



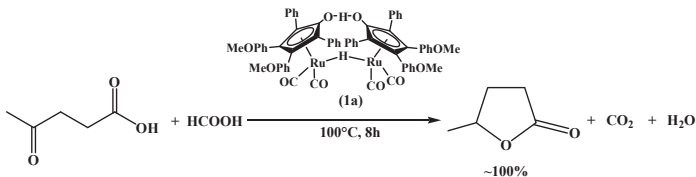
2. 2. 1. ábra. A levulinsav átalakulása hangyasavval katalizátor jelenlétében

Az átalakítást az irodalomból ismert Shvo-katalizátor(prekurzor)ral végeztük, amely egy hidrid-híddal összekötött szimmetrikus ruténium komplex $\{[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MeOPh)}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})\}$. A reakcióban résztvevő aktív intermedier ebből a komplexből képződik és tartalmaz egy aránylag savas hidroxilt a ciklopentadienil gyűrűn, valamint egy a ruténiumhoz közvetlen kapcsolódó hidrid hidrogént. Feltehetően a hidroxilból kialakuló proton és a hidrid szolgáltatja a hidrogénezéshez szükséges két hidrogént, a hangyasav pedig a katalizátor regenerálásában játszik kulcsszerepet úgy, hogy egy molekula széndioxid szabadul fel az aktív intermedier kialakulása során.



2. 2. 2. ábra. Az általunk alkalmazott Shvo-féle aktív katalizátor (jobbra) és prekurzora (balra)

Míg az aktív katalizátor csak oldatban, H_2 gáz alatt stabil, a prekurzor levegőn nem bomlik, ezért a reakcióhoz a prekurzort mértük be, melyből a hangyasav hatására a reakció során folyamatosan alakult ki a katalizátor aktív formája. Egyik legnagyobb előnye a Shvo-katalizátor jelenlétében végzett átalakításnak, hogy a reakció nagyon szelektív, vagyis nem jelenik meg a γ -valerolakton túlhidrogénezéséből származó 1,4-pentándiol valamint 2-metil-tetrahydrofuran, a hozam a legtöbb esetben közel 100%-nak adódott, egyetlen melléktermékként a víz jelent meg, ami frakcionált desztillációval könnyedén eltávolítható, hiszen nem képez azeotrópot a gamma-valerolaktonnal. Másik előny, hogy Shvo-val ellentétben, és ezzel jelentősen egyszerűsítve az eljárást, az általunk alkalmazott körülmények között a levulinsav transzfer hidrogénezése során nem alkalmaztunk nátrium-formiátot és vizet, amelyeket Shvo és munkatársai a formiát észterek képződésének megakadályozására adtak a reakcióelegyhez. Ez a levulinsav esetében nem szükséges, ugyanis a közbelső termékként keletkező 4-hidroxi-valeriánsav vízvesztéssel együttjáró gyűrűzáródása jóval gyorsabb folyamat, mint formiát észterének képződése.



2. 2. 2. ábra. A levulinsav átalakítása gamma-valerolaktonná a Shvo-féle prekurzor jelenlétében

- Tehát könnyen kezelhető, levegőn stabil katalizátor(prekurzor) alkalmazásával egy egyszerű, három komponenst tartalmazó rendszerben, nem túl magas hőmérsékleten és atmoszférikus nyomás alatt, a természetben nagy mennyiségben előforduló szacharóz átalakításával nyert levulinsav és hangyasav felhasználásával kiváló szelektivitással sikerült gamma-valerolaktont előállítanunk.
- A reakció sebességét vizsgálva megállapítottuk, hogy a hangyasav kis feleslege gyorsítja ugyan a reakciót, túl nagy feleslege azonban lassítja, valószínűleg a hígításnak köszönhetően.
- Kísérleteink során azt is kimutattuk, hogy a γ -valerolakton nem hidrogénezhető tovább 1,4-pentándiollá ugyanezen katalizátor jelenlétében, azonos körülmények között.
- A levulinsav 2-propanollal, illetve nátrium-formiáttal történő transzfer hidrogénezését szintén elvégeztük, melynek során megállapítottuk, hogy ezen hidrogénforrásokkal is lejátszódik a reakció, azonban Na-formiát alkalmazása esetén sokkal lassabb a folyamat.
- Megmutattuk továbbá, hogy levulinsav gamma-valerolaktonná történő átalakítása után a katalizátor prekurzor visszanyerhető a reakcióelegyből, ezzel lehetőséget adva annak újrahasznosítására.
- Végeztünk reakciót hidrogén gáz alatt is, illetve olyan esetben, amikor mind a hidrogén donor molekula (hangyasav), mind a hidrogén gáz jelen volt. Tapasztalataink szerint ez utóbbi esetben a reakció gyorsabban játszódott le, mint amikor csak hangyasavat alkalmaztunk, előbbi pedig jóval lassabban.
- A katalizátor illetve a prekurzor NMR spektroszkópiás vizsgálata során kimutattuk, hogy a hangyasav H_2 -re és CO_2 -re bomlik a prekurzor jelenlétében.
- A levulinsav DCOOH-val és DCOOD-vel történő katalitikus reakcióját is végrehajtottuk. A kísérletek során tapasztalt eredmények nem zárják ki a hangyasav hidrogénjeinek regiospecifikus kötődését a levulinsavhoz, viszont alátámasztják azon feltételezést, hogy a katalizátor reakcióban résztvevő hidrogénjei cserélnek egymással. A reakció pontos mechanizmusának felderítésére azonban további vizsgálatok szükségesek.

3. Tudományos közlemények és posztterek

A doktori dolgozat alapjait képező publikációk és szabadalmak:

1. " γ -Valerolactone – a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals"

Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T.

Green Chemistry, **2008**, 10, 238.

2. "Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: from Sucrose to Levulinic acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyltetrahydrofuran, and Alkanes"

Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L. T.; Horváth, I. T.

Topics in Catalysis, **2008**, 48, 49.

3. "Bio-oxygenates and the Peroxide Number: A Safety Issue Alert"

Fábos, V.; Koczó, G.; Mehdi, H.; Boda, L.; Horváth, I. T.

Energy & Environ. Sci., **2009**, 2, 767.

4. "Gamma-valerolakton tartalmú gyújtófolyadék és annak alkalmazása"

Horváth, I. T.; Fábos, V.; Mika, L. T.

HU 08 00292 (**2008**)

5. "A levulinsav szelektív transzfer hidrogénezése"

Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Kaposy, N.

HU 08 00662 (**2008**)

Egyéb közlemények:

6. " ϵ -caprolactamium Hydrosulfate: An Ionic Liquid Used in the Large Scale Production of ϵ -Caprolactam for Decades"

Fábos, V.; Lantos, D.; Bodor, A.; Bálint, A-M.; Mika, L. T.; Sielcken, O. E.; Cuiper, A.; Horváth, I. T.

Chem. Sus. Chem. **2008**, 1, 189.

7. "Sulfur Trioxide Containing Caprolactamium Hydrogen Sulfate: An Expanded Ionic Liquid for Large Scale Production of Caprolactam"

Horváth, I. T.; Fábos, V.; Lantos, D.; Bodor, A.; Bálint, A.-M.; Mika, L. T.; Sielcken, O. E.; Cuiper, A. D.

Green Chemistry and Engineering with Gas Expanded and Near-critical Media, Hutchenson, K. W.; Scurto, A. M.; Subramaniam, B- (Eds.) ACS Symposium Series, **2008**, ISBN: 978-0-8412-6971-2.

Poszterek:

I. Fábos, V.; Mehdi, H.; Tuba, R.; Boda, L.; Bodor, A.; Mika, L. T.; Horváth, I. T.

"A γ -valerolakton, mint megújuló vegyipari alapanyag"

Centenárium Vegyész Konferencia, Sopron, Magyarország, május 29 - június 1, 2007.

II. Fábos, V.; Mehdi, H.; Kaposy, N.; Horváth, I. T.

"Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone by selective catalytic transfer hydrogenation"

XVIth International Symposium on Homogeneous Catalysis, Firenze, Olaszország, július 6-11, 2008.